

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007575415

WPI Acc No: 88-209347/198830

Related WPI Acc No: 83-F2496K; 88-129500; 88-136834; 88-137371; 90-331843;

91-306856; 94-157019; 95-144485

XRAM Acc No: C88-093568

Carbon film formation - on surface of silicon or carbon by CVD method

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 63145776	A	19880617	JP 81140653	A	19810907		198830 B
			JP 87229385	A	19810907		
JP 91072711	B	19911119					199150

Priority Applications (No Type Date): JP 87229385 A 19810907; JP 81140653 A 19810907

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 63145776	A		4	Div ex		JP 81140653

Abstract (Basic): JP 63145776 A

C-film is formed on a surface of Si, or C by CVD method. The c-film may contain Gp. 3 or 5 impurities.

USE - The method is applied to thermal heads for giving wear resistance and high-speed thermal response. S

Dwg.0/1

Title Terms: CARBON; FILM; FORMATION; SURFACE; SILICON; CARBON; CVD; METHOD

Index Terms/Additional Words: CHEMICAL; VAPOUR; DEPOSIT.

Derwent Class: G05; L02; M13

International Patent Class (Additional): C23C-016/26

File Segment: CPI

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平3-72711

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 16/26識別記号 庁内整理番号  
8722-4K

⑭公告 平成3年(1991)11月19日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 被膜作成方法

⑯特 願 昭62-229385

⑰公 開 昭63-145776

⑱出 願 昭56(1981)9月7日

⑲昭63(1988)6月17日

⑳特 願 昭56-140653の分割

㉑発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ  
ネルギー研究所内㉒出 願 人 株式会社半導体エネ ル 神奈川県厚木市長谷398番地  
ギー研究所

審 査 官 加 納 優 子

㉓参 考 文 献 特開 昭56-6920 (JP, A) 特開 昭57-111220 (JP, A)  
特開 昭53-28576 (JP, A) 特公 昭49-43078 (JP, B1)  
特公 昭45-26605 (JP, B1) 特公 昭61-53955 (JP, B2)

1

2

## ㉔特許請求の範囲

1 反応空間内に水素と炭化水素化合物気体とからなる反応性気体を導入し、前記反応性気体にプラズマエネルギーを供給することにより、前記炭化水素化合物気体の水素を前記水素により、脱水素化し、炭素とおしの共有結合を有せしめて、ダイヤモンド構造を有する炭素被膜を形成することを特徴とする被膜作成方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は熱伝導率が固体中で最大であり最も耐摩耗性を有するダイヤモンドと類似の炭素またはダイヤモンドを主成分とする材料により炭素被膜を形成することを目的としている。

本発明はこれら被膜を非晶質(アモルファス以下ASという)または5~20Åの大きさの微結晶性を有する半非晶質(セミアモルファス以下SASという)の如きプラズマ気相法による100~450℃好ましくは200~350℃の低温で形成する珪素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明はかかる被膜が減圧気相法であるプラズマ気相法すなわち0.01~10torrの減圧下にて直流高周波500KHz~50KHz)またはマイクロ波(例

えば2.45GHzの周波数の電磁エネルギー)を加えてまたはアーク放電を発生させてプラズマ化し、かかる電磁エネルギーにより気化した反応性気体例えばエチレン、プロパン等の炭化水素ガスを活性化し、分解せしめることにより、ASまたはSASの絶縁性の炭素または炭素中に水素、珪素が30モル%以下に含有した炭素を主成分とする被膜を形成せんとするものである。

かかるプラズマ気相法により形成した炭素はそのエネルギーバンド巾が2.0eV以上代表的には3eVを有する絶縁体でありかつその熱伝導率は2.5以上代表的には5.0(W/cm<sup>2</sup> deg)とダイヤモンドの6.60(W/cm<sup>2</sup> deg)に近いきわめてすぐれた高い値を有する。

さらにビツカース硬度4500kg/mm<sup>2</sup>以上代表的には6500kg/mm<sup>2</sup>というダイヤモンド類似の硬さを有するきわめてすぐれた特性を見出しかかる特性を珪素又は炭素を主成分とする被形成面に適用してすぐれた耐摩耗性を有せしめたものである。

さらに本発明はかかるASまたはSASの450℃以下で作られた炭素被膜中にⅢ価またはⅤ価の不純物であるホウ素またはリンを0.1~3モル%の濃度に添加すると、10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup>(Ωcm)<sup>-1</sup>の電気伝導

度を有せしめることができる。そのためこの場合は発熱素子として用い、さらにその機械的特質により耐摩耗層を必ずしも形成させる必要がない等の特性を有せしめることができるという他の特徴を有する。

本発明はさらに耐摩耗層を減圧状態のプラズマ気相法に用いるため、珪素又は炭素を主成分とする被形成面の側部に対しても上面と同様の厚さで保護することができる。そのためこれまでスパッタ法、常圧気相法等で作られた場合、この側面をおおうために結果として対摩耗層を上面の厚さ  $2\mu\text{m}$  以上（側面の厚さ  $0.2\mu\text{m}$  以上）を必要とした。しかし本発明においては上面も側面もほぼ同じ厚さに形成可能なため、その厚さは  $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$  であれば十分であり、結果として厚さが約  $1/10$  になった。このように耐摩耗層の炭素又は炭素を主成分とする被膜を薄く形成することができるため、被形成面となる珪素又は炭素を主成分とする被膜のもつ特性を損なうことなく耐摩耗層を設けることができる。

本発明において反応性気体は炭化水素例えばアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、メタン系炭化水素 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) 等の気体または珪素を一部に含んだ場合はテトラメチルシラン ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ )、テトラエチルシラン ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ ) 等を用いてもよい。前者にあつては炭素に水素が30モル%以下特にSASとすると  $0.01\sim 5$  モル%と低く存在しつつも炭素同志の共有結合が強くダイヤモンドと類似の物性を有していた。また後者にあつては水素が  $0.01\sim 20$  モル%を含み、さらに珪素を炭素の  $1/3\sim 1/4$  含むいわゆる炭素過剰の炭化珪素であり、主成分を炭素としている絶縁性材料（光学的エネルギーバンド巾  $E_g > 2.0\text{eV}$  代表的には  $3.0\text{eV}$ ）であつた。

以下に図面に従つて実施例を示す。

本実施例では本発明の応用例としてサーマルヘッドに用いた場合を示す。

#### 実施例 1

第1図は本発明に用いられたサーマルヘッドブリントのたて断面図を示す。第1図Bは、第1図AのA-A'の断面図を示す。CはB-B'の断面図を示す。

図面において基板特にセラミック基板上にグレイズされたガラス層2、発熱体層3、電極4、耐摩耗層5が積層して設けられている。また第1図

Cに示す如く、感熱紙がこすられる部分は発熱層3上に接して耐摩耗層5が設けられている。

本発明はこの耐摩耗層5を炭素または炭素を主成分とした材料とし、この材料をプラズマ気相法により形成するため、第1図B、Cに示す如く、発熱体層の側部の厚さが発熱体層上の厚さを概略一致させることができるという特徴を有する。

これは減圧下 ( $0.01\sim 10\text{torr}$ ) であり、反応性気体の平均自由行程が長くなり気相法を行うに際しても側面へのまわりこみが大きいためである。加えてプラズマ化し反応性気体同志に大きな運動エネルギーを与えて互いに衝突させ、四方八方への飛翔を促していることにある。

耐摩耗層に関しては、以下の如くにして作製した。すなわち被形成面を有する基板を反応容器内に封入しこの反応容器を  $10^{-3}\text{torr}$  までに真空引きをするとともに、この基板を加熱炉により  $100\sim 450^\circ\text{C}$  好ましくは  $200\sim 350^\circ\text{C}$  例えば  $300^\circ\text{C}$  に加熱した。この後この雰囲気中に水素を導入し、 $10^{-2}\sim 10\text{torr}$  にした後誘導方式または容量結合方式により電磁エネルギーを加えた。例えば加える、電気エネルギーの周波数は  $13.56\text{MHz}$ 、出力は  $50\sim 500\text{W}$  とし、その実質的な電極間隙は  $15\sim 150\text{cm}$  とながくした。それはプラズマ化した時の反応性気体である炭素はきわめて安定な材料であるため各元素または炭素が会合した会合分子に対し高いエネルギーを与え炭素同志互いに共有結合をさせるためである。形成された被膜に関して出力が  $50\sim 150\text{W}$  を加えた時はASが  $250\sim 500\text{W}$  を加えた時はSASが、その中間ではそれらが混合した構造が電子線回析では観察された。

さらにこのプラズマ化した雰囲気に対し、炭化水素化合物気体例えばメチタンまたはプロパンを導入した。するとこの反応性気体が脱水素化し、炭素の結合が互いに共有結合し合つて、被形成面に炭素被膜を形成させることができた。

基板の温度が  $100\sim 200^\circ\text{C}$  にては、硬度が若干低く、また基板への密着性が必ずしも好ましいものではなかつたが、 $200^\circ\text{C}$  以上特に  $250\sim 350^\circ\text{C}$  においては、きわめて安定な強い被形成面への密着性を有していた。

出発物質を  $\text{TMS}((\text{CH}_3)_3\text{Si})$ 、 $\text{TES}((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si})$  を用いると、形成された被膜には珪素が  $15\sim 30$  原子%含まれる炭素を主成分とする

5

被膜であつた。それでも炭素のみと同様の硬度があつた。熱伝導度は炭素のみが $5\text{W}/\text{cm deg}$ であつたが $2\sim 3\text{W}/\text{cm deg}$ と少なかった。

以上の如くにして形成された炭素被膜は $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ の厚さすなわち従来の $1/5\sim 1/10$ の薄さであつても $10^5$ 時間の使用に耐える耐摩耗性を有していた。

## 実施例 2

この実施例は実施例 1 と同様の硬度のサーマルヘッドを実施例 1 と同様のプラズマ気相法を用いて発熱体層を形成させた場合である。

その製造は実施例 1 と同様の条件のプラズマ気相法とした。しかし形成される被膜が導電性（抵抗性）または半導体性であることを必要とするため、形成された被膜はⅢ価またはⅤ価の不純物例えばホウ素またはリンを添加例えば不純物気体／珪化物気体＝ $0.01\%$ 以下に添加したASまたはSASの珪素被膜またはかかる不純物を不純物気体／炭化物気体＝ $0.01\sim 3\%$ に添加した抵抗性または半導体性の炭素を主成分とする被膜を形成せしめた。

すなわち前者の珪素被膜に関しては、出発物質をシラン（ $\text{SiH}_{2n+2}$   $n \geq 1$ ）四フッ化珪素を用い同様の $100\sim 450^\circ\text{C}$ 例えば $200\sim 350^\circ\text{C}$ にて形成させた。高周波エネルギーは $13.56\text{MHz}$ を $10\sim 50\text{W}$ として、AS、または $50\sim 200\text{W}$ としてSASを形成させた。Ⅱ価の不純物は例えばホウ素を $\text{B}_2\text{H}_6$ を用いて、またⅤ価の不純物は例えばリンを $\text{PH}_3$ を用いて前記した比の如く微少なドーブまたはノンドーブをして用いた。形成された被膜中に水素が20モル％以下に含有したが発熱させることによりそれらは外部に放出されてしまった。

また炭素においては、実施例 1 と同様のアセチレンを用いた。ここに $\text{B}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2=0.01\sim 3\%$ 、 $\text{PH}_3/\text{C}_2\text{H}_2=0.01\sim 3\%$ として形成させた。その結果形成された被膜の電気伝導度は $10^{-8}\sim 10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$ が得られた。以上の説明より明らかな如く、本発明はその基本思想としてプラズマ気相法を用いるため、基板温度が $100\sim 450^\circ\text{C}$ 代表的には $250\sim 400^\circ\text{C}$ 特に $300^\circ\text{C}$ という従来の被膜形成方法で考えるならば低い温度で可能である。特に $500^\circ\text{C}$ 以下であることは基板材料としてガラスを用いる時その熱膨張の歪に対しきわめてこれを少なくし、従来の高温処理による基板のそり等の大きな

6

欠点を防ぐことができた。そのためこれまでのサーマルプリンタの発熱部が $1\text{mm}$ あたり6本しか作れなかつたが、これを24本にまで高めることができるようになった。

5 以上の説明より明らかな如く、本発明はそのエネルギーバンド巾 $2.0\text{eV}$ 以上代表的には $2.5\sim 3\text{eV}$ を有する絶縁性の透光性炭素を耐摩耗性材料として用いたこと、さらに炭素または炭素を主成分とする低抗体または半導体を発熱体層として用いたことを特徴している。そのために本発明はプラズマ気相法によりその一方または双方を形成せしめ、従来の気相法で形成された温度よりも $300\sim 500^\circ\text{C}$ も低い $500^\circ\text{C}$ 以下の温度で作ることができ基板材料の選定に大きな自由度を得、低価格化にきわめてすぐれた特徴を有していた。

10 本発明の方法をサーマルヘッドに応用した場合サーマルヘッドの発熱体層上面と側面の厚さをほぼ同じ厚さに形成できるため従来方法のようにその厚さの1番薄い部分の厚さを必要量以上にする、逆に厚く形成される部分はその10倍も厚くなるということがない。

また、上面と側面をおおつた場合、基板と発熱体層の密着力を高めるという効果を持つ。

25 本発明はプラズマ気相法を主として記した。しかしかかる耐摩耗性が得られる限りにおいてイオンプレーティングその他のプラズマまたはレーザー等の電磁エネルギー、光エネルギーを用いてもよい。

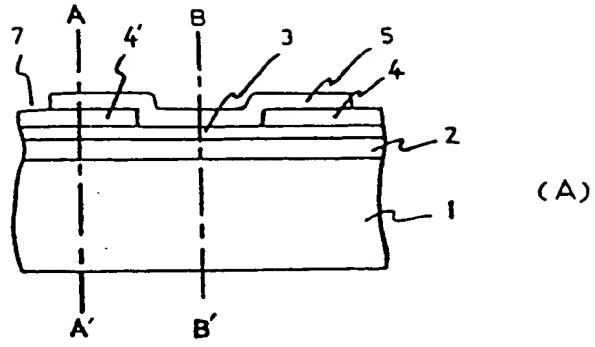
本発明の実施例においての第1図の構造はその一例を示したもので、発熱体層を単結晶としてトランジスタ構造であつてもよく、その他シリコンメサ構造、プレナー構造等に用いることができる。

## 〔効果〕

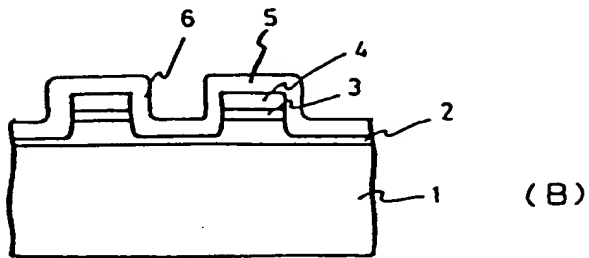
30 本発明は珪素又は炭化珪素の被形成面上に減圧プラズマ気相法によつて、炭素又はダイヤモンドを主成分とする炭素被膜を形成するため耐摩耗層の炭素又はダイヤモンドを主成分とする被膜を薄く形成することができるため、被形成面となる珪素又はダイヤモンドを主成分とする被膜のもつ特性を損なうことなく耐摩耗層を設けることができるのである。

## 図面の簡単な説明

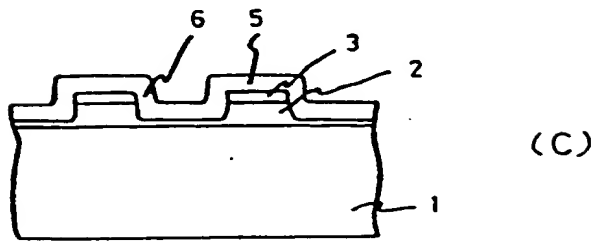
第1図は本発明のサーマルプリンタのたて断面図を示す。



(A)



(B)



(C)

第1図